

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

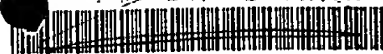
**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



FI000092837B

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT****92837****C (45) Patentti myönnetty**  
Patent meddelat 10 01 1995

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08F 10/04, 2/34, 4/658**SUOMI-FINLAND****(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	882323
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	18.05.88
(24) Alkupäivä - Löpdag	18.05.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	20.11.88
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	<u>30.09.94</u>
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
19.05.87 US 051853 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Union Carbide Corporation, New York, Old Ridgebury Road, Danbury, Conn. 06817, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Brady, III, Robert Converse, 8 Sunset Place, Morristown, N.J. 07960, USA, (US)  
2. Stakem, Francis Gregory, 804 Lynwood Street, Raritan, N.J. 08869, USA, (US)  
3. Liu, Han Tai, 5403 Bennett Drive, Cross Lanes, W.Va. 25313, USA, (US)  
4. Noshay, Allen, 66 Wellington Road, East Brunswick, N.J. 08816, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Borenus &amp; Co Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä stereosäännöllisten polymeerien valmistamiseksi, joilla on ahtaissa rajoissa  
oleva molekyylipainojakautuma  
Förfarande för framställning av stereoreguljära polymerer med snäv molekylviktsfördelning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI B 71325 (C 08F 4/64), FI B 85868 (C 08F 4/649), FI B 70028 (C 08F 4/64),  
GB A 2143834 (C 08F 4/64)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu stereosäännöllisten polymeerien, joiden molekyylipainojakautuma on pienempi kuin 5,0 ja isotaktisuusindeksi yli 96 prosenttia, valmistukseen polymeroimalla alfa-olefiini, jossa on 3...8 hiiliatomia, matalapaine-kaasufaasileijupetimenetelmässä lämpötilassa yli 80 °C käyttäen lämpöstabiilia katalyyttisysteemiä, joka käsittää (a) sisäisenä elektronidonorina kiinteän katalyyttikomponentin, joka sisältää magnesiumia, titaania, halogenidia ja polykarboksyylihapoesteriä, joka sisältää kaksi samantasoista esteriryhmää liittyneenä viereisiin hiiliatomeihin, (b) orgaanisen alumiinikokatalyytin, ja (c) ulkoisena elektronidonorina pii-happi-hiili -sidoksen sisältävän piiyhdisteen.

Uppfinningen avser framställning av stereoreguljära polymerer med en molekylviktsdistribution under 5,0 och ett isotaktiskt index över 96% genom polymerisation av en alfaolefin med 3...8 kolatomer i en fluidiserad bädd i gasfas vid lågt tryck vid en temperatur över 80°C under användande av ett värme-stabilt katalysatorsystem som omfattar (a) en fast katalysatorkomponent, som innehåller magnesium, titan, halogenid och en polykarboxylsyraester med två estergrupper i samma plan bundna vid bredvid varandra liggande kolatomer, som inre elektronodonor, (b) en organisk aluminiumkokatalysator, och (c) en kisel-förening, som innehåller en kisel-syre-kol-bindning, som yttre elektronodonor.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Menetelmä stereosäännöllisten polymeerien valmistamiseksi, joilla on ahtaissa rajoissa oleva molekyylipainojakautuma. Förfarande för framställning av stereoreguljära polymerer med snäv molekylviktsfördelning.

Keksintö kohdistuu menetelmään ahtaissa rajoissa olevan molekyylipainojakautuman stereosäännöllisten polymeerien valmistamiseksi suurilla saannoilla ja suurilla tuotantonopeuksilla.

Olefiinipolymerointikatalyytit, jotka on valmistettu yhdistämällä orgaaninen alumiinikomponentti kiinteään toiseen magnesiumia, titaania ja halogeenia sisältävän komponentin kanssa, ovat tekniikassa hyvin tunnettuja. Tiedetään myös hyvin, että tällaisten katalyyttien aktiivisuutta sekä niiden kykyä tuottaa stereosäännöllisiä polymeerejä, voidaan lisätä sisällyttämällä elektronidonori (Lewis-emäs) kiinteään toiseen komponenttiin. Elektronidonorin lisäyksen katalyyttisysteemiin riippumattomasti kiinteästä toisesta komponentista tiedetään myös lisäävän näiden katalyyttien stereospesifistä luonnetta. Kun elektronidonori lisätään erikseen kiinteästä toisesta komponentista, se saattaa kompleksoitua kokonaan tai osaksi orgaanisen alumiinikomponentin kanssa. Kun elektronidonori lisätään erikseen toisesta katalyyttikomponentista, siihen viitataan joskus selektiivisyydensäätöaineena tai ulkoisena elektronidonorina (engl. an outside electron donor). Toiseen katalyyttikomponenttiin sisällytettyyn elektronidonorin viitataan sisäisenä elektronidonorina (engl. an inside electron donor).

Erityisemmin US-patenttijulkaisussa 4 414 132 selitetään olefiinipolymerointikatalyytti suuren isotaktisuuden polymeerien valmistukseen, joka käsittää (1) orgaanisen alumiiniyhdisteen, (2) selektiivisyydensäätöaineen ja (3) kiinteän koostumuksen, joka on saatu halogenoimalla kaavan  $MgR'R''$  mukainen magnesiumyhdiste, jossa  $R'$  on alkoksidi- tai aryylioksidiryhmä ja

R'' on alkoksidi- tai aryylioksidiryhmä tai halogeeni, halogenoidun neliarvoisen titaaniyhdisteen kanssa halogenoidun hiilivedyn ja elektronidonoriin läsnäollessa, ja seuraavaksi halogenoidun tuotteen saattamiseen kosketukseen lisämäärän neliarvoista titaaniyhdistettä kanssa. Viitteen mukaisesti orgaanista alumiiniyhdistettä ja selektiivisyydensäätöainetta voidaan käyttää erikseen, tai osittain tai täysin kompleksoituna toistensa kanssa. Magnesiumyhdistettä halogenoidulla titaaniyhdisteellä käsittelemällä saatuun kiinteään komponenttiin viitataan viitteessä "prokatalyyttinä", ja orgaaniseen alumiiniyhdisteeseen, käytettynä joko erikseen tai osaksi tai täysin kompleksoituna selektiivisyydensäätöaineen kanssa, viitataan "kokatalyyttinä". Elektronidonorina käytetään "selektiivisyydensäätöaineena", ja tätä käsitettä käytetään tällaiseen elektronidonoriin, käytettiinpä sitä erikseen tai osittain tai täysin kompleksoituna orgaanisen alumiiniyhdisteen kanssa.

US-patenttijulkaisussa 4 535 068 selitetään, että US-patenttijulkaisun 4 414 132 mukaisesti valmistetun olefiinipolymerointikatalyytin tuottavuutta voidaan parantaa niin paljon kuin 20 prosenttia, mikäli tuotetta, joka on saatu halogenoimalla magnesiumyhdiste halogenoidun neliarvoisen titaaniyhdisteen kanssa tämän viitteen "prokatalyytin" valmistuksessa, käsitellään karboksyylihappohalogenidilla ennen tai samaan aikaan, kun sitä käsitellään lisämäärällä neliarvoista titaaniyhdistettä. Kuitenkin, kuten US-patenttijulkaisun 4 414 132 stereoespezifisen katalyytin tapauksessa, selektiivisyydensäätöaineen konsentraation katalyytissä kasvaessa yrityksessä lisätä tuotetun stereosäännöllisen polymeerin määrää, katalyytti kokee kasvavan laskun aktiivisuudessa. Tämä lasku aktiivisuudessa painottuu, kun polymerointilämpötila kohoaa. Täten tämä katalyytti, kuten US-patenttijulkaisun 4 414 132 mukainen katalyytti, on osoittanut vähemmän kuin toivottavaa aktiivisuutta polymeerien tuottamisessa, joiden isotaktisuusindeksi on yli 96 prosenttia.

Sen vuoksi tyydyttävien katalyytin aktiivisuustasojen ylläpitämiseksi käyttäen US-patenttijulkaisujen 4 414 132 ja 4 535 068 mukaisia katalyyttisysteemejä, on välttämätöntä rajoittaa käytettyä selektiivisyydensäätöaineen (ulkoinen elektronidonori) suhdetta orgaaniseen alumiinikokatalyyttiin, sekä polymerointilämpötilaa. Yleensä käytetään suhteita, jotka eivät ole suurempia kuin 0,3:1 yhdessä korkeintaan 70°C lämpötilojen kanssa. Tällaisissa olosuhteissa valmistetuilla polymeereillä on havaittu olevan suhteellisen leveä molekyylipainojakautuma ( $M_w/M_n$ ), se on yli n. 5,0.

Kuitenkin polymeerien valmistamiseksi, joilla on ahtaissa rajoissa oleva molekyylipainojakautuma, se on alle 5,0, on välttämätöntä käyttää polymerointilämpötiloja yli 80 °C. Polymeerit, joilla on ahtaissa rajoissa oleva molekyylipainojakautuma ja korkea stereosäännöllisyysaste, ovat käyttökelpoisia sovellutuksissa, joista mainittakoon kuitukehräys ja ruiskupuristus. Tähän päivään mennessä näitä polymeerejä ei ole tuotettu suoraan polymerointireaktorissa, vaan mieluummin säädetyn reologian jälkipolymerointitekniikoilla, jotka käsittelevät peroksidien käytön polymeerien vapaaradikaalipilkkoutumisen aikaansaamiseksi. Ollakseen sopivin taloudellisesti täytyy minkä tahansa prosessin tämän tyyppisten polymeerien tuottamiseksi olla kuitenkin kykenevä tuottamaan niitä suoraan polymerointireaktorissa ilman jälkipolymerointiprosessointitarvetta uuton kautta jäljelle jääneen katalyytin ja/tai tuotetun ataktisen polymeerin poistamiseksi, tai reologianmuuttamistekniikoilla.

EP-patenttijulkaisussa 0 045 977 B1 selitetään katalyytti alfa-olefiinien polymerointiin, joka käsittää a) alkyylialumiiniyhdisteen, b) piiyhdisteen ja c) kiinteän katalyyttikomponentin välisen reaktiotuotteen, joka kiinteä katalyyttikomponentti käsittää magnesiumdihalogenidin olennaisena kantaineena, ja kannatettuna mainitulla dihalogenidilla titaanihalogenidin tai titaanihalogeenialkoholaatin sekä elektrondonorin, joka on valittu määrätystä estereistä.

Julkaisussa Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 120 (1984) 73...90 (Nr. 1935), "High Yield Catalysts in Olefin Polymerization", joka on Paolo Gallin, Pier Camillo Barben ja Luciano Noristin nimissä, selitetään edelleen, että polymeerien, jotka on valmistettu tiettyjen stereospesifisten katalyyttien avulla, jotka sisältävät magnesiumdikloridia ja titaanitetrakloridia, sekä saantoa että isotaktisuutta voidaan parantaa kohottamalla polymerointilämpötila 50 °C:sta 80 °C:een (Kuviot 13 ja 14). Kuitenkaan katalyytin tarkkaa luonnetta ja kuinka se valmistetaan, ei esitetä viitteessä, eikä myöskään ulkoisen elektronidononin (tai Lewis-emäksen) suhdetta alkyylialumiinikokatalyyttiin, jota täytyy käyttää tällaisen katalyytin kanssa polymeerien, joilla on korkea isotaktisuus, saamiseksi suurella saannolla.

GB-patenttihakemuksessa 2 111 066 A selitetään, että katalyyttejä, jotka ovat samanlaisia kuin ne EP-patenttijulkaisussa 0 045 977 B1, voidaan käyttää propyleenin polymeroimiseksi lämpötiloissa 80...90 °C käyttäen ulkoisen elektronidononin (selektiivisyydensäätöaine) suhteita alkyylialumiiniyhdisteeseen 0,05:1...0,1:1 (katso esimerkit 7...14) polymeerin, jolla on korkea stereosäännöllisyysaste, tuottamiseksi suurilla saannoilla. Näiden katalyyttien käyttäytyminen asettaa terävästi vastakkain US-patenttijulkaisujen 4 414 132 ja 4 535 068 katalyyttisysteemien käyttäytymisen, jotka kokevat aktiivisuuden laskun, kun polymerointilämpötila kohoaa, ja stereospesifisyyden laskun, kun ulkoisen elektronidononin suhde alkyylialumiinikokatalyyttiin alenee.

Täten tunnetusta tekniikasta on selvää, että annetussa katalyyttisysteemissä läsnäoleva ulkoisen elektronidononin (selektiivisyydensäätöaine) suhde alkyylialumiinikokatalyyttiin, sekä polymerointilämpötila, jossa katalyyttisysteemiä käytetään, vaikuttavat merkittävästi sekä katalyytin aktiivisuuteen että tuotettujen polymeerien isotaktisuuteen. Näiden tekijöiden vaikutus katalyytin aktiivisuuteen ja polymeerin isotakti-



suuteen vaihtelee laajasti systeemistä toiseen, ja näyttää tuottavan erisuuntaisia ja ristiriitaisia tuloksia riippuen käytetyn katalyytin luonteesta ja tavasta, jolla se valmistetaan. Määrätyn katalyyttisysteemin riippuvuus tämän luonteen tekijöistä rajoittaa systeemin monipuolisuutta ja rajaa olosuhteet, joissa sitä voidaan käyttää, ja täten systeemin kykyä tuottaa polymeerejä, joilla on suuri joukko erilaisia ominaisuuksia hyväksyttävillä katalyytin aktiivisuustasoilla. Esimerkiksi tähän päivään mennessä ei ole ehdotettu menetelmää, joka kykenee tuottamaan polymeerejä, joilla on ahtaissa rajoissa oleva molekyylipainojakautuma sekä korkea isotaktisuusaste tyydyttävillä katalyytin aktiivisuustasoilla matalapaineisessa ekaasufaasileijupetiprosessissa.

Tämän keksinnön mukaisesti on havaittu, että polymeerejä, joiden molekyylipainojakautuma ( $M_w/M_n$ ) on pienempi kuin 5,0 ja isotaktisuusindeksi yli 96 prosenttia, voidaan valmistaa suurella saannolla suurilla tuotantonopeuksilla polymeroimalla alfa-olefiinia, jossa on 3...8 hiiliatomia, matalapaineisessa kaasufaasileijupetiprosessissa lämpötilassa yli 80 °C käyttämällä lämpöstabiliia katalyyttisysteemiä, joka käsittää (a) kiinteän katalyyttikomponentin, joka sisältää magnesiumia, titaania, halogenidia ja polykarboksyylihappoesteriä, joka sisältää kaksi samassa tasossa olevaa esteriryhmää liittyneenä viereisiin hiiliatomeihin, sisäisenä elektronidonorina, (b) orgaanisen alumiinikokatalyytin, ja (c) piiyhdisteen, joka sisältää pii-happi-hiili -sidoksen, selektiivisyydensäätöaineenä tai ulkoisena elektronidonorina.

Keksintö määritellään täsmällisesti oheisissa patenttivaatimuksissa.

Katalyytti, joka on sopiva haluttujen polymeerien valmistamiseksi korkeilla aktiivisuustasoilla, käsittää:

(a) kiinteän ainekoostumuksen, joka on saatu halogenoimalla kaavan  $MgR'R''$  mukainen magnesiumyhdiste, jossa  $R'$  on alkoksidi- tai aryylioksidiryhmä ja  $R''$  on alkoksidi- tai aryyli-

oksidiryhmä tai halogeeni, halogenoidun neliarvoisen titaaniyhdisteen kanssa halogenoidun hiilivedyn ja polykarboksyylihappoesterin, joka sisältää kaksi samassa tasossa olevaa esteriryhmää liittyneenä viereisiin hiiliatomeihin, läsnäollessa; käsittelemällä halogenoitua tuotetta lisämäärällä halogenoitua neliarvoista titaaniyhdistettä; pesemällä käsitelty tuote reagoimattomien titaaniyhdisteiden poistamiseksi; ja talteenottamalla kiinteä tuote,

(b) orgaanisen alumiiniyhdisteen, ja

(c) piiyhdisteen, joka sisältää pii-happi-hiili -sidoksen,

mainitun katalyytin orgaanisen alumiiniyhdisteen alumiinin atomisuhteen piiyhdisteen piihin ollessa 0,5:1...100:1, ja orgaanisen alumiiniyhdisteen alumiinin atomisuhteen kiinteän koostumuksen titaaniin ollessa 5:1...300:1.

Tällaiset katalyytit on havaittu kykeneviksi polymeroimaan alfa-olefiineja kaasufaasissa matalissa paineissa pitkiä ajanjaksoja riittävän korotetuissa lämpötiloissa polymeerien tuottamiseksi, joilla on ahtaissa rajoissa oleva molekyyli-painojakautuma sekä korkea isotaktisuustaso ilman merkittävää aktiivisuudenmenetystä. Katalyytin kyky ylläpitää korkea aktiivisuustaso pitkiä ajanjaksoja sallii sen käytön prosesseissa, joissa vaaditaan pidennettyjä polymerointiaikoja yhdessä korkean polymeerintuottavuustason kanssa, kuten monivaiheisisa jatkuvissa prosesseissa suuren iskulujuuden omaavien kopolymerien valmistamiseksi.

Polymeerien, jotka on valmistettu tämän keksinnön mukaisella menetelmällä, molekyyli-painojakautuma ( $M_w/M_n$ ) on pienempi kuin 5,0 ja isotaktisuusindeksi yli 96 prosenttia. Tavallisesti näiden polymeerien molekyyli-painojakautuma ( $M_w/M_n$ ) on 2,0...5,0, edullisesti 3,0...4,5, ja isotaktisuusindeksi 96...99 prosenttia, edullisesti 97...99 prosenttia.

## Keksinnön yksityiskohtainen selitys

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetty katalyyttisysteemin kiinteä katalyyttikomponentti valmistetaan halogenoimalla kaavan  $MgR'R''$  mukainen magnesiumyhdiste, jossa  $R'$  on alkoksidi- tai aryylioksidiryhmä ja  $R''$  on alkoksidi- tai aryylioksidiryhmä tai halogeeni, halogenoidun neliarvoisen titaaniyhdisteen kanssa kun läsnä on halogenoitua hiilivetyä tai polykarboksyylihappoesteriä, joka sisältää kaksi samantasoista esteriryhmää liittyneenä viereisiin hiiliatomeihin.

Kiinteän katalyyttikomponentin valmistuksessa käytetty magnesiumyhdiste on edullisesti magnesiumdialkoksidi tai magnesiumdiaryylioksidi, edullisimmin magnesiumdialkoksidi. Voidaan käyttää myös magnesiumyhdisteitä, jotka sisältävät yhden alkoksidi- ja yhden aryylioksidiryhmän, sekä magnesiumyhdisteitä, jotka sisältävät yhden alkoksidi- tai aryylioksidiryhmän lisäksi halogeenin. Alkoksidi-ryhmät, silloin kun niitä on läsnä, sisältävät sopivimmin 1...8 hiiliatomia, edullisesti 2...6 hiiliatomia. Aryylioksidiryhmät, silloin kun niitä on läsnä, sisältävät sopivimmin 6...10 hiiliatomia. Kun halogeenia on läsnä, se on edullisesti läsnä kloorina.

Magnesiumdialkoksidi- ja -diaryylioksidien joukossa, joita voidaan käyttää, magnesiumdi-isopropoksidi, magnesiumdi-n-butoksidi, magnesiumdifenoksidi, magnesiumdinaftoksidi ja etoksimagnesiumisobutoksidi. Magnesiumdietoksidi on erityisen edullinen.

Valaisevia magnesiumyhdisteistä, jotka sisältävät yhden alkoksidi- ja yhden aryylioksidiryhmän, joita voidaan käyttää, ovat etoksimagnesiumfenoksidi ja naftoksimagnesiumisoamyylioksidi.

Sopivat alkoksi- ja aryylioksimagnesiumhalogenidit käsittävät etoksimagnesiumbromidin, isobutoksimagnesiumkloridin, fenoksimagnesiumjodidin, kumyylioksimagnesiumbromidin ja naftoksimagnesiumkloridin.

Magnesiumyhdisteen halogenoimiseksi käytetyn halogenoidun neliarvoisen titaaniyhdisteen täytyy sisältää vähintään kaksi halogeeniatomia, ja se sisältää edullisesti neljä halogeeniatomia. Edullisimmin nämä halogeeniatomit ovat klooriatomeja. Voidaan kuitenkin käyttää myös titaaniyhdisteitä, jotka sisältävät enintään kaksi alkoksi- ja/tai aryylioksiryhmää. Alkoksiyryhmät, kun niitä on läsnä, sisältävät sopivimmin 1...8 hiiliatomia, edullisesti 2...6 hiiliatomia. Aryylioksiryhmät, kun niitä on läsnä, sisältävät sopivimmin 6...12 hiiliatomia, edullisesti 6...10 hiiliatomia. Esimerkkejä sopivista alkoksi- ja aryylioksititaanihalogenideista ovat dietoksititaanidibromidi, isopropoksititaanitrijodidi, diheksoksititaanidikloridi ja fenoksititaanitrikloridi.

Magnesiumyhdisteen halogenointi halogenoidulla neliarvoisella titaaniyhdisteellä, kuten on pantu merkille, suoritetaan halogenoidun hiilivedyn ja polykarboksyylihappoesterin, joka sisältää kaksi samantasoista esteriryhmää liittyneenä viereisiin hiiliatomeihin, läsnäollessa. Mikäli halutaan, läsnä voi olla myös inertti hiilivetylaimennin tai -liuotin, vaikkakaan tämä ei ole välttämätöntä.

Käytetty halogenoitu hiilivety voi olla aromaattinen, alifaattinen tai alisyklinen.

Aromaattiset halogenoidut hiilivedyt ovat edullisia, erityisesti ne, jotka sisältävät 6...12 hiiliatomia, ja varsinkin ne, jotka sisältävät 6...10 hiiliatomia. Edullisesti tällaiset halogenoidut hiilivedyt sisältävät 1...2 halogeeniatomia, vaikka haluttaessa voi olla läsnä useampia. Edullisimmin halogeeni on läsnä kloorina. Sopivia aromaattisia halogenoituja hiilivetyjä ovat klooribentseeni, bromibentseeni, diklooribentseeni, diklooridibromibentseeni, klooritolueeni, diklooritolueeni, kloorinaftaleeni ja vastaavanlaiset. Klooribentseeni ja diklooribentseeni ovat edullisia, erityisesti ensin mainittu.

Alifaattiset halogenoidut hiilivedyt, joita voidaan käyttää, sisältävät sopivasti 1...12 hiiliatomia. Edullisesti tällaiset halogenoidut hiilivedyt sisältävät 1...9 hiiliatomia ja vähintään 2 halogeeniatomia. Edullisimmin halogeeni on läsnä kloorina. Sopivia alifaattisia halogenoituja hiilivetyjä ovat dibromimetaani, trikloorimetaani, 1,2-dikloorietaani, trikloorietaani, dikloorifluorietaani, heksakloorietaani, triklooripropaani, klooributaani, diklooributaani, klooripentaani, trikloorifluorioktaani, tetrakloori-iso-oktaani, dibromidifluoridekaani ja vastaavanlaiset. Hiilitetrakloridi ja trikloorietaani ovat edullisia.

Alisykliset halogenoidut hiilivedyt, joita voidaan käyttää, sisältävät sopivasti 3...12 hiiliatomia. Edullisesti tällaiset halogenoidut hiilivedyt sisältävät 3...9 hiiliatomia ja vähintään 2 halogeeniatomia. Edullisimmin halogeeni on läsnä kloorina. Sopivia alisyklisiä halogenoituja hiilivetyjä ovat dibromisysklobutaani ja trikloorisyskloheksaani.

Kiinteän katalyyttikomponentin valmistuksessa käytetty polykarboksyylihappoesteri toimii sisäisenä elektronidonorina ja on läsnä lopputuotteessa sekä sen valmistuksen aikana. Sopiville estereille on tunnusomaista molekyyläarisesti jäykkä rakenne, jossa kaksi esteriryhmää on liittyneenä molekyylin viereisiin hiiliatomeihin ja ne sijaitsevat yhdessä tasossa. Tällaiset esterit käsittävät:

(a) polykarboksyylihappoesterit, jotka sisältävät kaksi esteriryhmää, jotka ovat liittyneet monosyklisen tai polysyklisen aromaattisen renkaan orto-hiiliatomeihin, kummankin mainituista esteriryhmistä ollessa edelleen kytkeytynyt haarautuneeseen tai haarautumattomaan ketjuhiilivetyradikaaliin,

(b) polykarboksyylihappoesterit, jotka sisältävät kaksi esteriryhmää, jotka ovat liittyneet ei-aromaattisen monosyklisen tai polysyklisen renkaan vierushiiliatomeihin, ja jotka si-

jaitsevat syn-konfiguraatiossa suhteessa toisiinsa, kummankin mainituista esteriryhmistä ollessa edelleen kytkeytynyt haaraautuneeseen tai haarautumattomaan ketjuhiilivetyradikaaliin, ja

(c) polykarboksyylihapoesterit, jotka sisältävät kaksi esteriryhmää, jotka ovat liittyneet tyydyttymättömän alifaattisen yhdisteen kaksoissidoksellisiin vierushiiliatomeihin, ja jotka sijaitsevat syn-konfiguraatiossa suhteessa toisiinsa, kummankin mainituista esteriryhmistä ollessa sitoutunut haaraautuneeseen tai haarautumattomaan ketjuhiilivetyradikaaliin.

Kiinteän katalyyttikomponentin valmistuksessa käytetyt polykarboksyylihapoesterit johdetaan sopivasta polykarboksyylihaposta ja yksiarvoisesta alkoholista, jossa on lineaarinen hiilivetyosanen, joka voi olla haarautunut tai haarautumaton. Sopivat polykarboksyylihapot käsittävät:

(a) monosykliset tai polysykliset aromaattiset yhdisteet, jotka sisältävät kaksi karboksyyliiryhmää, jotka ovat liittyneet rengasrakenteen orto-hiiliatomeihin,

(b) monosykliset tai polysykliset ei-aromaattiyhdisteet, jotka sisältävät kaksi karboksyyliiryhmää, jotka ovat liittyneet rengasrakenteen vierushiiliatomeihin, ja jotka sijaitsevat syn-konfiguraatiossa suhteessa toisiinsa, tai

(c) tyydyttymättömät alifaattiset yhdisteet, jotka sisältävät kaksi karboksyyliiryhmää, jotka ovat liittyneet kaksoissidoksellisiin vierushiiliatomeihin, ja jotka sijaitsevat syn-konfiguraatiossa suhteessa toisiinsa.

Polykarboksyylisten happojen esterien joukosta, joita voidaan käyttää sisäisinä elektronidonoreina, voidaan mainita dimetyyliftalaatti, dietyyliftalaatti, di-n-propyyliftalaatti, di-isopropyyliftalaatti, di-n-butyyliftalaatti, di-isobutyyliftalaatti, di-tert-butyyliftalaatti, di-isoamyyliftalaatti,

di-tert-amyyliiftalaatti, dineopentyyliiftalaatti, di-2-etyyliheksyyliiftalaatti, di-2-etyyliidekyyliiftalaatti, dietyyli-1,2-fluoreenidikarboksylaatti, di-isopropyli-1,2-ferroseenidikarboksylaatti, cis-di-isobutyylisyklobutaani-1,2-dikarboksylaatti, endo-di-isobutyli-5-norborneeni-2,3-dikarboksylaatti ja endo-di-isobutylibisyklo [2,2,2] okt-5-ene-2,3-dikarboksylaatti, di-isobutyylimaleaatti, di-isoamyylisitrakonaatti ja vastaavanlaiset. Di-isobutyliiftalaatti on edullisin.

Sisäisinä elektronidonoreina kiinteässä katalyyttikomponentissa käytettyjen polykarboksyylihappoestereiden valmistamiseksi käytetyt alkoholit sisältävät 1...12 hiiliatomia, tavallisesti 3...12 hiiliatomia, ja edullisesti 4...12 hiiliatomia. Haluttaessa käytetty alkoholi voi olla substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla, jotka ovat inerttejä esteröinnin sekä kiinteän katalyyttikomponentin valmistuksen ja polymeroinnin tällaisella katalyyttikomponentilla aikana käytetyissä reaktio-olosuhteissa. Sopivia alkoholeja ovat etyylialkoholi, n-propyylialkoholi, isopropylialkoholi, isobutylialkoholi, tert-butylialkoholi, isoamyylialkoholi, tert-amyylialkoholi, 2-etyyliheksyylialkoholi, 2-etyyliidekyylialkoholi ja vastaavanlaiset. Isobutylialkoholi on edullisin.

Sisäisinä elektronidonoreina kiinteässä katalyyttikomponentissa käytettyjen polykarboksyylihappoestereiden valmistamiseksi käytetyt aromaattiset yhdisteet sisältävät kaksi karboksyyli ryhmää, jotka ovat liittyneet rengasrakenteen orto-hiiliatomeihin. Nämä yhdisteet sisältävät vähintään 8 hiiliatomia, tavallisesti 8...20 hiiliatomia, ja edullisesti 8...16 hiiliatomia. Vaikka ne ovat edullisesti monosyklisiä, ne voivat sisältää useampia kuin yhden aromaattisen renkaan. Haluttaessa ne voivat olla substituoituja yhdellä tai useammalla substituentilla, jotka ovat inerttejä esteröinnin sekä kiinteän katalyyttikomponentin valmistuksen ja polymeroinnin tällaisella katalyyttikomponentilla aikana käytetyissä reaktio-olosuhteissa. Sopivia aromaattisia yhdisteitä ovat ftaalihappo (1,2-bentseenidikarboksyylihappo), 2,3-naftaleenidikarbok-

syylihapo, 1,2-antraseenidikarboksyylihapo, 1,2-fluoreenidikarboksyylihapo, 3,4-fluoreenidikarboksyylihapo, 1,2-f rroseenidikarboksyylihapo ja vastaavanlaiset.

Sisäisinä elektronidonoreina kiinteässä katalyyttikomponentissa käytettyjen polykarboksyylihapoestereiden valmistamiseksi käytetyt ei-aromaattiset sykliset yhdisteet sisältävät kaksi karboksyyli ryhmää, jotka ovat liittyneet rengasrakenteen vierushiiliatomeihin ja jotka sijaitsevat syn-konfiguraatiossa suhteessa toisiinsa. Sekä monosykliset että polysykliset yhdisteet ovat sopivia. Nämä yhdisteet sisältävät vähintään 6 hiiliatomia, tavallisesti 6...20 hiiliatomia, ja edullisesti 6...10 hiiliatomia. Haluttaessa ne voivat olla substituoituja yhdellä tai useammalla substituentilla, jotka ovat inerttejä esteröinnin sekä kiinteän katalyyttikomponentin valmistuksen ja polymeroinnin mainitulla katalyyttikomponentilla aikana käytetyissä reaktio-olosuhteissa. Sopivia syklisiä yhdisteitä ovat cis-syklobutaani-1,2-dikarboksyylihapo, endo-5-norborneeni-2,3-dikarboksyylihapo, endo-disyklopentadieeni-2,3-dikarboksyylihapo, endo-bisyklo [2,2,2] okt-5-eeni-2,3-dikarboksyylihapo, endo-bisyklo [3,2,1] okt-2-eeni-6,7-dikarboksyylihapo ja vastaavanlaiset.

Sisäisinä elektronidonoreina kiinteässä katalyyttikomponentissa käytettyjen polykarboksyylihapoestereiden valmistamiseksi käytetyt tyydyttymättömät alifaattiset yhdisteet sisältävät kaksi karboksyyli ryhmää, jotka ovat liittyneet kaksoissidoksellisiin vierushiiliatomeihin, ja jotka sijaitsevat syn-konfiguraatiossa suhteessa toisiinsa. Nämä yhdisteet sisältävät vähintään 6 hiiliatomia, tavallisesti 6...20 hiiliatomia, ja edullisesti 6...10 hiiliatomia. Haluttaessa ne voivat olla substituoituja yhdellä tai useammalla substituentilla, jotka ovat inerttejä esteröinnin sekä kiinteän katalyyttikomponentin valmistuksen ja mainitun katalyyttikomponentin polymeroinnin aikana käytetyissä reaktio-olosuhteissa. Sopivia yhdisteitä ovat maleiinihapo, sitrakonihap o ja vastaavanlaiset.



Magnesiumyhdisteen halogenointi halogenoidulla neliarvoisella titaaniyhdisteellä suoritetaan käyttämällä ylimäärää titaaniyhdistettä. Tavallisesti pitäisi käyttää vähintään 2 moolia titaaniyhdistettä moolia magnesiumyhdistettä kohti. Edullisesti käytetään 4...100 moolia titaaniyhdistettä moolia magnesiumyhdistettä kohti, ja edullisimmin käytetään 4...20 moolia titaaniyhdistettä moolia magnesiumyhdistettä kohti.

Magnesiumyhdisteen halogenointi halogenoidulla neliarvoisella titaaniyhdisteellä, kuten on pantu merkille, suoritetaan halogenoidun hiilivedyn ja polykarboksyylihappoesterin, joka sisältää kaksi samantasoista esteriryhmää liittyneenä viereisiin hiiliatomeihin, läsnäollessa. Halogenoitua hiilivetyä käytetään määränä, joka on riittävä liuottamaan titaaniyhdisteen ja esterin, ja kiinteän, liukenemattoman magnesiumyhdisteen dispergoimiseksi riittävästi. Tavallisesti dispersio sisältää 0,005...2,0 moolia kiinteää magnesiumyhdistettä moolia halogenoitua hiilivetyä kohti, edullisesti 0,01...1,0 moolia kiinteää magnesiumyhdistettä moolia halogenoitua hiilivetyä kohti. Polykarboksyylihappoesteriä, joka kuten aiemmin on pantu merkille, toimii sisäisenä elektronidonorina, käytetään määränä, joka on riittävä aikaansaamaan mainitun yhdisteen moolisuhteen titaaniyhdisteeseen 0,0005:1...2,0:1, edullisesti 0,001:1...0,1:1.

Magnesiumyhdisteen halogenointi halogenoidulla neliarvoisella titaaniyhdisteellä voidaan suorittaa lämpötilassa 60...150 °C, edullisesti 70...120 °C. Tavallisesti reaktion annetaan edetä ajanjakson 0,1...6 tuntia, edullisesti välillä 0,5...3,5 tuntia. Mukavuussyistä halogenointi suoritetaan tavallisesti ilmakehän paineessa, vaikka haluttaessa voidaan käyttää korkeampia tai alempia paineita. Halogenoitu tuote, kuten lähtömagnesiumyhdiste, on kiinteää ainetta, joka voidaan eristää nestemäisestä reaktioväliaineesta suodatuksella, dekantoimalla tai sopivalla menetelmällä.

Sen jälkeen, kun halogenoitu tuote on erotettu nestemäisestä reaktioväliaineesta, se käsitellään yhden tai useampia kertoja lisämäärällä halogenoitua neliarvoista titaaniyhdistettä jäljelle jääneiden alkoksi- ja/tai aryylioksiryhmien poistamiseksi ja katalyytin aktiivisuuden maksimoimiseksi. Edullisesti halogenoitu tuote käsitellään vähintään kahdesti erillisillä annoksilla halogenoitua neliarvoista titaaniyhdistettä. Kuten alkuhalogenoinnissa, pitäisi tavallisesti käyttää vähintään 2 moolia titaaniyhdistettä moolia magnesiumyhdistettä kohti, ja edullisesti käytetään 4...100 moolia titaaniyhdistettä moolia magnesiumyhdistettä kohti, edullisimmin 4...20 moolia titaaniyhdistettä moolia magnesiumyhdistettä kohti.

Yleensä kiinteän halogenoidun tuotteen titaaniyhdisteellä käsittelemiseksi käytetyt reaktio-olosuhteet ovat samat kuin ne, joita käytettiin magnesiumyhdisteen alkuhalogenoinnin aikana, vaikka ei ole välttämätöntä, että polykarboksyylihappoesteriä on läsnä tämän käsittelyn aikana. Halogenoitua hiilivetyä käytetään tavallisesti kuitenkin titaaniyhdisteen liuottamiseksi ja kiinteän halogenoidun tuotteen dispergoimiseksi. Tavallisesti dispersio sisältää 0,005...2,0 gramma-atomia magnesiumia moolia halogenoitua hiilivetyä kohti, edullisesti 0,01...1,0 gramma-atomia magnesiumia moolia halogenoitua hiilivetyä kohti.

Kuten edellä on mainittu, halogenoitu tuote käsitellään edullisesti vähintään kahdesti erillisillä annoksilla halogenoitua neliarvoista titaaniyhdistettä. Jäljelle jääneen alkoksi- ja/tai aryylioksilajin poistossa halogenoidusta tuotteesta avustamiseksi toinen tällainen käsittely suoritetaan edullisesti polykarboksyylihappohalogenidin, joka sisältää kaksi samantasoista happohalogenidiryhmää liittyneenä viereisiin hiiliatomeihin, läsnäollessa. Vaikka on mahdollista käyttää happohalogenidia erikseen, mukavuussyistä on edullista käyttää sitä yhdessä halogenoituun hiilivetyyn liuotetun titaaniyhdisteen kanssa. Mikäli olosuhteet sitä edellyttävät halogenoitu tuote voidaan kuitenkin käsitellä happohalogenidilla ennen

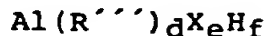
tai jälkeen sen käsittelemistä toiseen kertaan titaaniyhdisteellä. Joka tapauksessa yleensä käytetään 5...200 mmol happohalogenidia gramma-atomia halogenoidun tuotteen magnesiumia kohti.

Käytetyt polykarboksyylihappohalogenidit voidaan valmistaa saattamalla vetyhalogenidi reagoimaan minkä tahansa kiinteässä katalyyttikomponentissa sisäisinä elektronidonoreina käytettyjen polykarboksyylihappoestereiden valmistamiseksi käytettyjen polykarboksyylihappojen kanssa. Edullisesti, tällaisten happohalogenidien halogenidiosanen on kloridi tai bromidi, edullisimmin kloridi, ja polykarboksyylihappo-osanen vastaa kiinteän katalyyttikomponentin valmistuksessa käytetyn sisäisen elektronidonorin polykarboksyylihappo-osasta. Sopivia happohalogenideja ovat ftaloyylidikloridi, 2,3-naftaleenidikarboksyylihappodikloridi, endo-5-norborneeni-2,3-dikarboksyylihappodikloridi, maleiinihappodikloridi, sitrakonihappodikloridi ja vastaavanlaiset.

Sen jälkeen, kun kiinteä halogenoitu tuote on käsitelty yhden tai useampia kertoja lisämäärällä halogenoitua neliarvoista titaaniyhdistettä, se erotetaan nestemäisestä reaktioväliaineesta, pestään inertillä hiilivedyllä reagoimattomien titaaniyhdisteiden poistamiseksi, ja kuivataan. Pestyn lopputuotteen titaanipitoisuus on sopivasti 0,5...6,0 paino-%, edullisesti 2,0...4,0 paino-%. Titaanin atomisuhde magnesiumiin lopputuotteessa on sopivasti välillä 0,01:1...0,2:1, edullisesti välillä 0,02:1...0,1:1. Polykarboksyylihappoesteriä on läsnä esterin suhteessa magnesiumiin 0,005:1...10,0:1, edullisesti 0,02:1...2,0:1.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyssä katalyyttisysteemissä kokatalyyttinä käytetty orgaaninen alumiiniyhdiste voi olla valittu mistä tahansa tunnetuista titaanihalogenidia käyttävien olefiinipolymerointikatalyyttisysteemien aktivaattoreista. Trialkyyialumiiniyhdisteet ovat kuitenkin edullisia, erityisesti ne, joissa kukin alkyyli-ryhmistä sisältää

1...6 hiiliatomia. Sopivat orgaaniset alumiinikokatalyytit käsittävät yhdisteet, joiden kaava on



jossa:

X on F, Cl, Br, I tai OR''',

R''' ja R'''' ovat tyydyttyneitä hiilivetyradikaaleja, jotka sisältävät 1...14 hiiliatomia, jotka radikaalit voivat olla samoja tai erilaisia, ja haluttaessa substituoitu millä tahansa substituentilla, joka on inertti polymeroinnin aikana käytetyissä reaktio-olosuhteissa,

d on 1...3,

e on 0...2,

f on 0 tai 1, ja

d + e + f = 3.

Tällaisia aktivaattoriyhdisteitä voidaan käyttää itsenäisesti tai niiden yhdistelminä ja ne käsittävät yhdisteet, joista mainittakoon  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ,  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$  ja  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ .

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyssä katalyyttisysteemissä selektiivisyydensäätöaineena tai ulkoisena elektroni-donorina käytetyt piiyhdisteet sisältävät vähintään yhden pii-happi-hiili -sidoksen. Sopivat piiyhdisteet käsittävät yhdisteet, joiden kaava on



jossa:

R'''' on hiilivetyradikaali, joka sisältää 1...20 hiiliatomia,

Y on -OR'''' tai -OCOR'''', jossa R'''' on hiilivetyradikaali, joka sisältää 1...20 hiiliatomia,

X on vety tai halogeeni,  
m on kokonaisluku, jonka arvo on 0...3,  
n on kokonaisluku, jonka arvo on 1...4,  
p on kokonaisluku, jonka arvo on 0...1, ja  
m + n + p on 4.

Kukin R' ja R' voi olla sama tai erilainen, ja haluttaessa substituoitu millä tahansa substituentilla, joka on inertti polymeroinnin aikana käytetyissä reaktio-olosuhteissa. Edullisesti R' ja R' sisältää 1...10 hiiliatomia, kun ne ovat alifaattisia tai sykloalifaattisia, ja 6...10 hiiliatomia, kun ne ovat aromaattisia.

Voidaan käyttää myös piiyhdisteitä, joissa kaksi tai useampia piiatomeja on kytkeytynyt toisiinsa happiatomilla edellyttäen, että läsnä on myös tarpeellinen pii-happi-hiili -sidos.

Polymeerien, joiden molekyyllipainojakautuma ( $M_w/M_n$ ) on pienempi kuin 5,0 ja isotaktisuusindeksi yli 96 prosenttia, valmistus suoritetaan tämän keksinnön mukaisesti leijupetipolymerointireaktorissa saattamalla alfa-olefiini, jossa on 3...8 hiiliatomia, jatkuvasti kosketukseen katalyyttisysteemin kolmen komponentin kanssa, se on kiinteän katalyyttikomponentin, kokatalyytin ja selektiivisyydensäätöaineen. Menetelmän mukaisesti erillisiä annoksia katalyyttikomponentteja syötetään reaktoriin jatkuvasti katalyyttisesti vaikuttavina määrinä yhdessä alfa-olefiinin kanssa samalla kun polymeerituotetta poistetaan jatkuvasti jatkuvan prosessin aikana. Leijupetireaktorit, jotka ovat sopivia jatkuvaan alfa-olefiinien polymerointiin, on selitetty aiemmin ja ne ovat tekniikassa hyvin tunnettuja. Leijupetireaktorit, jotka ovat käyttökelpoisia tähän tarkoitukseen, selitetään esim. US-patenttijulkaisuissa 4 302 565, 4 302 566 ja 4 303 771, joiden selitykset on sisällytetty selitykseen tällä viittauksella.

Kiinteä katalyyttikomponentti, kokatalyytti ja selektiivisyydensäätöaine voidaan johtaa polymerointireaktoriin eril-

listen syöttölinjojen kautta tai haluttaessa kaksi tai kaikki komponenteista voidaan osittain tai täysin sekoittaa toistensa kanssa ennen niiden johtamista reaktoriin. Kummassakin tapauksessa kokatalyyttiä ja selektiivisyydensäätöainetta käytetään sellaisina määrinä, että aikaansaadaan kokatalyytin alumiinin atomisuhde selektiivisyydensäätöaineen piihin 0,5:1...100:1, edullisesti 2:1...50:1, ja kokatalyyttiä ja kiinteää katalyyttikomponenttia käytetään sellaisina määrinä, että aikaansaadaan kokatalyytin alumiinin atomisuhde kiinteän katalyyttikomponentin titaaniin 5:1...300:1, edullisesti 10:1...200:1.

Sekä kokatalyytti että selektiivisyydensäätöaine voidaan johtaa reaktoriin liuotettuna inerttiin nestemäiseen liuottimeen, se on liuottimeen, joka ei reagoi minkään katalyyttiseoksen komponenteista eikä minkään muun reaktiosysteemin aktiivisista komponenteista kanssa. Hiilivedyt, joista mainittakoon isopentaani, heksaani, heptaani, tolueeni, ksyleeni, teollisuusbensiini ja mineraaliöljy, ovat edullisia tähän tarkoitukseen. Yleensä tällaiset liuokset sisältävät 1...75 paino-% kokatalyyttiä ja/tai selektiivisyydensäätöainetta. Haluttaessa voidaan käyttää vähemmän konsentroituja tai enemmän konsentroituja liuoksia, tai vaihtoehtoisesti kokatalyytti ja selektiivisyydensäätöaine voidaan lisätä ilman liuotinta, tai haluttaessa suspendoituna nesteytetyn monomeerin virtaan. Kun käytetään liuotinta, reaktoriin johdettavan liuottimen määrää täytyy kuitenkin huolellisesti tarkkailla ylimäärien nestettä käytön välttämiseksi, mikä häiritsisi leijupetin toimintaa.

Kokatalyytin ja selektiivisyydensäätöaineen liuottamiseksi käytettyjä liuottimia voidaan käyttää myös kiinteän katalyyttikomponentin johtamiseksi reaktoriin. Vaikka kiinteä katalyyttikomponentti voidaan johtaa reaktoriin myös ilman liuotinta tai suspendoituna nesteytettyyn monomeeriin, tällaisia liuottimia käytetään edullisesti kiinteän katalyyttikomponentin dispergoimiseksi ja sen virtauksen reaktoriin helpottamiseksi. Tällaiset dispersiot sisältävät yleensä 1...75 paino-% kiinteää komponenttia.

Polymeerien, joiden molekyyllipainojakautuma ( $M_w/M_n$ ) on pienempi kuin 5,0 ja isotaktisuusindeksi yli 96 prosenttia, valmistuksessa käyttökelpoiset alfa-olefiinit sisältävät 3...8 hiiliatomia molekyyliä kohti. Näiden alfa-olefiinien ei pitäisi sisältää mitään haarautumista missään niiden hiiliatomeissa, jotka ovat lähempänä kuin kahden hiiliatomin etäisyydellä kaksoissidoksesta. Sopivia alfa-olefiineja ovat propyleeni, 1-buteeni, 1-penteeni, 1-hekseeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-hepteeni ja 1-okteeni.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttökelpoisia alfa-olefiineja voidaan käyttää haluttaessa myös kopolymerien tuottamiseksi kopolymeroimalla niitä enintään 20 mol-% etyleenin ja/tai muun alfa-olefiinin, joka sisältää 3...8 hiiliatomia molekyyliä kohti, kanssa. Tällaiset kopolymeroinnit ovat erityisen käyttökelpoisia prosesseissa, joissa käytetään peräkkäisiä polymerointisyklejä polymeerien tuottamiseksi, joilla on parannetut iskuominaisuudet, esim. homopolymeroimalla alfa-olefiini yhdessä reaktorissa ja tämän jälkeen kopolymeroimalla se toisessa reaktorissa ensimmäisen reaktorin tuotteen läsnäollessa. Tätä tekniikkaa on käytetty suuren iskulujuuden omaavan polypropyleenin valmistamiseksi monivaiheisen menetelmällä, jossa propyleeni homopolymeroidaan yhdessä reaktiovyöhykkeessä ja sen jälkeen kopolymeroidaan etyleenin kanssa erillisessä reaktiovyöhykkeessä, joka on järjestetty sarjaan ensimmäisen reaktiovyöhykkeen kanssa, ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä tuotetun homopolymeerin läsnäollessa. Kun käytetään monia reaktoreita tällä tavalla, on joskus välttämätöntä lisätä lisämääriä kokatalyyttiä toiseen reaktoriin aktiivisen katalyytin ylläpitämiseksi. Yleensä ei vaadita lisämääriä kiinteää katalyyttikomponenttia ja selektiivisyydensäätöainetta.

Haluttaessa kaasumainen reaktioseos voidaan laimentaa inertillä kaasulla, se on kaasulla, joka ei reagoi minkään katalyyttiseoksen komponenteista eikä minkään muun reaktiosysteemin

aktiivisista komponenteista kanssa. Kaasumaisen reaktioseoksen pitäisi tietenkin olla olennaisesti vapaa katalyyttimyrkyistä, joista mainittakoon kosteus, happi, hiilimonoksidi, hiilidioksidi, asetyleni ja vastaavanlaiset.

Myös vetyä voidaan lisätä reaktioseokseen ketjunsiiirtoaineena molekyylipainon säätämiseksi. Yleensä vetyä lisätään reaktioseokseen riittävänä määränä vedyn moolisuhteen alfa-olefiiniin n. 0,00001:1...0,5:1 aikaansaamiseksi. Vedyn lisäksi voidaan käyttää muita ketjunsiiirtoaineita polymeerien molekyylipainon säätämiseksi.

Liikkuvan leijupetin ylläpitämiseksi kaasumaisen reaktioseoksen kaasun pintanopeuden petin läpi täytyy ylittää leijutukseen vaadittava minimivirtaus, ja edullisesti se on vähintään 0,06 m/s yli minimivirtauksen. Tavallisesti kaasun pintanopeus ei ylitä 1,5 m/s, ja tavallisimmin enintään 0,75 m/s on riittävä.

Menetelmässä voidaan käyttää paineita n. 7000 kPa asti, vaikkakin paineet n. 70...3500 kPa ovat edullisia. Käytetyn alfa-olefiinin osapaine pidetään tavallisesti välillä n. 56...2800 kPa.

Polymeerien valmistamiseksi, joiden molekyylipainojakautuma ( $M_w/M_n$ ) on pienempi kuin 5,0 ja isotaktisuusindeksi yli 96 prosenttia, on välttämätöntä käyttää polymerointilämpötiloja vähintään 80 °C. Mitä korkeampi on käytetty lämpötila, sitä kapeampi on tuotettujen polymeerien molekyylipainojakautuma. Tästä syystä, lämpötilat vähintään 100 °C ovat edullisia, koska tällaiset lämpötilat johtavat polymeereihin, joiden molekyylipainojakautuma on pienempi kuin 4,5. Kuitenkin pitäisi välttää lämpötiloja yli 160 °C polymeerituotteen agglomeroitumisen estämiseksi.

Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä tuotettujen polymeerien sulamisindeksi on 0,1:stä n. 1000:een g/10 minuuttia,



edullisesti n. 1...50 g/10 minuuttia. Polymeerien sulamisindeksi vaihtelee käänteisesti sen molekyyllipainoon nähden.

Tämän keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti tuotetut polymeerit ovat rakeisia aineita, joiden keskimääräinen hiukkaskoko on halkaisijaltaan n. 0,01...0,20 cm, tavallisesti n. 0,02...0,13 cm. Hiukkaskoko on tärkeä tarkoituksessa leijuttaa polymeerihiuksia helposti leijupetireaktorissa.

Tämän keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti tuotettujen polymeerien irtotiheys on n. 200...513 kg/m<sup>3</sup>.

Seuraavat esimerkit on suunniteltu tämän keksinnön mukaisen menetelmän valaisemiseksi ja niitä ei tarkoiteta rajoituksena sen ulottuvuudesta.

Esimerkeissä tuotettujen polymeerien ominaisuudet määritettiin seuraavilla koestusmenetelmillä:

#### Sulamisindeksi (MFR)

ASTM D-1238, olosuhteet L. Mitattuna 230 °C:ssa 2160 g:n kuormalla ja ilmoitettuna grammoina 10 minuuttia kohti.

#### Tuottavuus

Punnittu näyte polymeerituotetta tuhkitetaan ja määritetään spektrofotometrisesti tuhkan titaaniipitoisuus. Tuottavuus ilmoitetaan kilogrammoina tuotettua polymeeriä grammaa polymeerissä olevaa titaania kohti.

Kun käytetään panospolymerointia, tuottavuus määritetään tunnetusta määrästä reaktoriin johdettua titaania.

#### Isotaktisuusindeksi

Näyte punnitaan ja sitä uutetaan heptaanilla refluksoiden

vähintään 4 tuntia. Liukenematon polymeeri kuivataan läpikotaisin ja punnitaan. Uutto-olosuhteissa liukenemattoman polymeerin prosenttiosuus ilmoitetaan isotaktisuusindeksinä (II).

Polymeerin isotaktisuusindeksiä (II) voidaan käyttää polymeerin ksyleeniliukoisen pitoisuuden arvioimiseksi. Propyleenihomopolymeerin tapauksessa ksyleeniliukoiset ovat suunnilleen  $63,2 - (0,629 \times \text{II})$ .

#### Ksyleeniliukoiset

Näyte punnitaan ja liuotetaan täysin ksyleeniin kolvissa kuumentamalla  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa palautus jäähdyttäen ja sekoittaen. Kolvi upotetaan vesihauteeseen  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa yhden tunnin ajaksi, minkä aikana liukenematon polymeeri saostuu. Sakka suodatetaan pois ja suodoksessa läsnäoleva liukoisen polymeerin määrä määritetään haihduttamalla  $100\text{ ml}$ :n näyte suodosta, kuivamalla jäännös alipaineessa ja punnitsemalla jäännös. Ksyleeniliukoinen pitoisuus koostuu amorfisesta aineesta vähän alhaisen molekyylipainon kiteistä ainetta kanssa.

Polymeerin ksyleeniliukoista pitoisuutta (XS) voidaan käyttää polymeerin isotaktisuusindeksin arvioimiseksi. Propyleenihomopolymeerin tapauksessa isotaktisuusindeksi on suunnilleen  $(63,2 - \text{XS})/0,629$ .

Molekyylipainojakautuma,  $M_w/M_n$

Määritettynä kokoeksklusiokromatografialla.

Menetelmä A: Verkkopolystyreenikolonniin huokoskokojärjestys: pienempi kuin  $1000\text{ \AA}$  ( $1000 \times 10^{-10}\text{ m}$ ), sekoitettu  $500...10^6\text{ \AA}$  ( $500...10^6 \times 10^{-10}\text{ m}$ ), sekoitettu  $500...10^6\text{ \AA}$  ( $500...10^6 \times 10^{-10}\text{ m}$ ),  $10^7\text{ \AA}$  ( $10^7 \times 10^{-10}\text{ m}$ ). 1,2,4-triklooribentseeniliuotin  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa taitekerroinilmaisimella.

Menetelmä B: Kaksi verkkopolystyreenikolonnia  $100...10^7$  Å:n ( $100...10^7 \times 10^{-10}$  m) huokoskoon sekapeteillä. 1,2,4-triklooribentseeniliuotin  $145^\circ\text{C}$ :ssa taitekerroinilmaisimella.

Esimerkit 1...3

Kiinteän katalyyttikomponentin valmistus

Titaanitettrakloridin 70 ml:n (120 g, 0,64 mol) liuokseen 3,7 l:ssa klooribentseeniä lisättiin perättäin 180 ml diisobutyyliftalaattia (187 g, 0,67 mol), 590 g (5,2 mol) magnesiumdietoksidia ja 4,7 l:n titaanitettrakloridia (8100 g, 43 mol) liuos 1,2 l:ssa klooribentseeniä. Näiden lisäysten aikana pidettiin lämpötila  $20...25^\circ\text{C}$ . Tuloksena oleva seos kuumennettiin  $110^\circ\text{C}$ :een sekoittaen, jossa lämpötila pidettiin 1 tunnin ajan. Tämän ajan lopussa seos suodatettiin sen ollessa vielä kuuma. Kiinteä aine talteenotettiin.

Talteenotettu kiinteä aine lietetettiin sen jälkeen huoneenlämpötilassa 4,7 l:n titaanitettrakloridia (8100 g, 43 mol) liuokseen 1,2 l:ssa klooribentseeniä. Ftaloyylikloridin 45 g:n (0,22 mol) liuos 3,7 l:ssa klooribentseeniä lisättiin lietteeseen huoneenlämpötilassa ja tuloksena oleva liete kuumennettiin sekoittaen  $110^\circ\text{C}$ :een, jossa lämpötila pidettiin 30 minuutin ajan. Tämän ajan lopussa seos suodatettiin sen ollessa vielä kuuma. Kiinteä aine talteenotettiin.

Talteenotettu kiinteä aine uudelleenlietetettiin huoneenlämpötilassa titaanitettrakloridin 4,7 l:n (8100 g, 43 mol) liuokseen 1,2 l:ssa klooribentseeniä. Sen jälkeen lietteeseen lisättiin huoneenlämpötilassa 3,7 l:n lisämäärä klooribentseeniä ja tuloksena oleva liete kuumennettiin sekoittaen  $110^\circ\text{C}$ :een, jossa lämpötila pidettiin 30 minuutin ajan. Tämän ajan lopussa seos suodatettiin sen ollessa vielä kuuma. Kiinteä aine talteenotettiin.

Kiinteä aine uudelleenlietetettiin vielä kerran huoneenlämpö-

tilassa titaanitettrakloridin 4,7 l:n (8100 g, 43 mol) liuokseen liuokseen 1,2 l:ssa klooribentseeniä. Sen jälkeen lieteeseen lisättiin huoneenlämpötilassa 3,2 l:n lisämäärä klooribentseeniä ja tuloksena oleva liete kuumennettiin sekoittaen 110 °C:een, jossa lämpötila pidettiin 30 minuutin ajan. Tämän ajan lopussa seos suodatettiin sen ollessa vielä kuuma. Jäännös pestiin 6 kertaa 500 ml:n annoksilla heksaania 25 °C:ssa, ja sen jälkeen kuivattiin typpihuuhtelussa. Tuote painoi n. 500 g.

### Polymerointi

Tällä tavalla valmistettua kiinteää katalyyttikomponenttia käytettiin yhdessä trietyylialumiinin kokatalyyttinä ja difenyylidimetoksisilaanin selektiivisyydensäätöaineena tai ulkoisena elektronidonorina kanssa propyleenin polymeroimiseksi vaihtelevissa reaktio-olosuhteissa leijupetireaktorisysteemisä, joka on samanlainen kuin se, joka on selitetty ja valaistu US-patenttijulkaisuissa 4 302 565, 4 302 566 ja 4 303 771.

Kussakin polymeroinnissa edellä selitetyllä tavalla valmistettua kiinteää katalyyttikomponenttia syötettiin jatkuvasti polymerointireaktoriin 30 prosenttisena dispersiona mineraaliöljyssä. Trietyylialumiinikokatalyyttiä käytettiin 2,5-prosenttisena liuoksena isopentaanissa, ja difenyylidimetoksisilaaniselektiivisyydensäätöainetta käytettiin 1-prosenttisena liuoksena isopentaanissa.

Reaktoriin lisättiin vetyä ketjunsiiirtoaineena tuotetun polymerin molekyylipainon säätämiseksi. Läsnä oli myös pieni määrä typpeä.

Alla oleva taulukko I esittää näiden polymerointien yksityiskohdat sekä tällaisilla polymeroinneilla valmistettujen polymerien ominaisuudet ja kunkin katalyyttisysteemin tuottavuuden.

## Vertailuesimerkit A...D

Vertailutarkoituksissa propyleeni polymeroitiin kuten esimerkeissä 1...3 lukuun ottamatta, että käytettiin polymerointilämpötiloja 60 °C, 65 °C ja 80 °C. Näiden polymerointien yksityiskohdat esitetään alla olevassa taulukossa I yhdessä esimerkkien 1...3 yksityiskohtien kanssa.

Taulukko I

Esimerkki	1			2			3			Vert. eslm. A			Vert. eslm. B			Vert. eslm. C			Vert. eslm. D		
	30	27	54	39	35	28	87	3,5	4,2	5,1	1,5	11	4,0	42	100	110	110	60	65	80	80
Reaktio-olosuhteet																					
Al/Ti -suhte																					
Al/selektiivisyyden- suhte																					
Lämpötila, °C																					
Viipymäaika, h																					
Kokonaispaine, kPa																					
Propyleenisäpaine, kPa																					
Vetypropyleeni -moolisuhde																					

## Polymeerileminäisyydet

Sulamisindeksi, g/10 min	4,30	82,9	4,60	6,96	5,90	4,60	6,80
Isotaktisuusindeksi, %	97,2	97,3	97,6	95,4	92,8	97,1	93,2
Ksyleenilukokset, %	2,03	2,00	1,80	3,15	4,80	2,10	4,60
$M_w/M_n$ monoteimi A	4,43	3,76	.	6,96	5,69	5,15	5,01
$M_w/M_n$ monoteimi B	.	.	3,50	.	.	.	.
$M_w \times 10^{-3}$	291	109	176	367	246	257	237

Tuottavuus kg polymeeriä/g Ti	630	480	690	340	530	1200	1300
----------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	------	------

• Laskettu ksyleenilukosuusmittauksista

Esimerkit 4...6

### Kiinteän katalyyttikomponentin valmistus

Titaaniterakloridin 75 ml:n (139 g, 0,68 mol) liuokseen 75 ml:ssa klooribentseeniä lisättiin perättäin 5,72 g (50 mmol) magnesiumdietoksidia ja tipoittain 3,0 ml di-iso-butyyliftalaattia (3,1 g, 11,0 mmol). Näiden lisäysten aikana pidettiin lämpötila 20...25 °C:ssa. Tuloksena oleva seos kuumennettiin sekoittaen 110 °C:een, jossa lämpötila pidettiin 1 tunnin ajan. Tämän ajan lopussa seos suodatettiin sen ollessa vielä kuuma. Kiinteä aine talteenotettiin.

Talteenotettu kiinteä aine lietettiin sen jälkeen huoneenlämpötilassa titaanitettrakloridin 75 ml:n (130 g, 0,68 mol) liuokseen 75 ml:ssa klooribentseeniä. Tuloksena oleva liete kuumennettiin sekoittaen 110 °C:een, jossa lämpötila pidettiin 30 minuutin ajan. Tämän ajan lopussa seos suodatettiin sen ollessa vielä kuuma. Kiinteä aine talteenotettiin.

Talteenotettu kiinteä aine uudelleenlietettiin huoneenlämpötilassa titaanitettrakloridin 75 ml:n (130 g, 0,68 mol) liuokseen 75 ml:ssa klooribentseeniä. Tuloksena oleva liete kuumennettiin sekoittaen 110 °C:een, jossa lämpötila pidettiin 30 minuutin ajan. Tämän ajan lopussa seos suodatettiin sen ollessa vielä kuuma. Kiinteä aine talteenotettiin.

Talteenotettu kiinteä aine uudelleenlietettiin huoneenlämpötilassa vielä uudelleen titaanitettrakloridin 75 ml:n (130 g, 0,68 mol) liuokseen 75 ml:ssa klooribentseeniä. Tuloksena oleva liete kuumennettiin sekoittaen 110 °C:een, jossa lämpötila pidettiin 30 minuutin ajan. Tämän ajan lopussa seos suodatettiin sen ollessa vielä kuuma. Jäännös pestiin 6 kertaa 150 ml:n annoksilla isopentaania 25 °C:ssa ja kuivattiin sen jälkeen alipaineessa. Tuote painoi 5,6 g.

## Polymerointi

Tällä tavalla valmistettua kiinteää katalyyttikomponenttia käytettiin yhdessä trietyylialumiinin kokatalyyttinä ja difenyylidimetoksisilaanin selektiivisyydensäätöaineena tai ulkoisena elektronidonorina kanssa propyleenin polymeroimiseksi vaihtelevissa kaasufaasipolymerointiolosuhteissa yhden litran suolapetireaktorisysteemissä.

Kussakin polymeroinnissa trietyylialumiinikokatalyytti ja difenyylidimetoksisilaaniselektiivisyydensäätöaine esisekoitettiin ja lisättiin yhdessä sekoitettuun reaktoripetiin, joka koostui 200 g:sta natriumkloridia. Kiinteä katalyyttikomponentti lisättiin 5 prosenttisena dispersiona mineraaliöljyssä. Lisäysten aikana petin lämpötila pidettiin 55 °C:ssa.

Sen jälkeen, kun katalyyttikomponenttien lisäys päättyi, reaktori paineistettiin 210 kPa:iin seoksella, jossa oli 10 % vetyä ja 90 % typpeä, ja sen jälkeen ilmastettiin ilmakehän paineeseen. Menettely toistettiin vielä kaksi kertaa. Kolmannen ilmastuksen jälkeen reaktori paineistettiin haluttuun polymerointipaineeseen propyleenillä ja samanaikaisesti kuumennettiin haluttuun polymerointilämpötilaan. Polymeroinnin annettiin jatkua 2 tunnin ajan, minä aikana propyleeniä lisättiin jatkuvasti reaktoriin paineen pitämiseksi vakiona. Tämän ajanjakson aikana pidettiin myös vakiolämpötila.

2 tunnin lopussa reaktori ilmastettiin ja avattiin. Suolapetiä ja polymeerituotetta sekoitettiin voimakkaasti sekoittimessa 600 ml:n metanolia, 400 ml:n isopropanolia ja 0,1 g:n antioksidanttia kanssa. Sen jälkeen seos suodatettiin ja talteenotettu kiinteä polymeerituote pestiin kahdesti 1 l:n annoksilla vettä, ja sen jälkeen kuivattiin yön yli 70 °C:ssa alipaineessa.

Alla oleva taulukko II esittää näiden polymerointien yksityiskohdat sekä tällaisilla polymeroinneilla valmistettujen poly-



meerien ominaisuudet ja kunkin katalyyttisysteemin tuottavuuden.

#### Vertailuesimerkit E...G

Vertailutarkoituksissa propyleeniä polymeroitiin kuten esimerkeissä 4...6 lukuun ottamatta, että käytettiin polymerointilämpötiloja 55 °C, 67 °C ja 80 °C. Näiden polymerointien yksityiskohdat esitetään alla olevassa taulukossa II yhdessä esimerkkien 4...6 yksityiskohtien kanssa.

Käytetty katalyytti valmistettiin olennaisesti samalla tavalla kuin esimerkeissä 4...6 lukuun ottamatta, että sen jälkeen, kun magnesiumdietoksidi oli halogenoitu titaanitetrakloridilla ja uudelleenlietetty titaanitetrakloridiin ja klooribentseeniin ensimmäistä kertaa, lietteeseen lisättiin huoneenlämpötilassa tipoittain 0,25 ml ftaloyyldikloridia (1,7 mmol) ennen kuin se kuumennettiin 110 °C:een.

#### Vertailuesimerkit H...K

##### Kiinteän katalyyttikomponentin valmistus

Kiinteä katalyyttikomponentti valmistettiin kuten on selitetty US-patenttijulkaisussa 4 414 132.

Titaanitetrakloridin 75 ml:n (130 g, 0,68 mol) liuokseen 75 ml:ssa klooribentseeniä lisättiin perättäin 5,72 g (50 mmol) magnesiumdietoksidia ja tipoittain 2,4 ml etyylibentsoaattia (2,5 g, 17 mmol). Näiden lisäysten aikana pidettiin lämpötila 20...25 °C. Tuloksena oleva seos kuumennettiin sekoittaen 110 °C:een, jossa lämpötila pidettiin 1 tunnin ajan. Tämän ajan lopussa seos suodatettiin sen ollessa vielä kuuma. Kiinteä aine talteenotettiin.

Talteenotettu kiinteä aine lietettiin huoneenlämpötilassa titaanitetrakloridin 75 ml:n (130 g, 0,68 mol) liuokseen

75 ml:ssa klooribentseeniä. Lietteeseen lisättiin huoneenlämpötilassa ja tipoittain 0,40 ml bentsoyylikloridia (3,4 mmol). Tuloksena oleva liete kuumennettiin sekoittaen 110 °C:een, jossa lämpötilassa se pidettiin 30 minuutin ajan. Tämän ajan lopussa seos suodatettiin sen ollessa vielä kuuma. Kiinteä aine talteenotettiin.

Talteenotettu kiinteä aine uudelleenlietettiin huoneenlämpötilassa titaanitettrakloridin 75 ml:n (130 g, 0,68 mol) liuokseen 75 ml:ssa klooribentseeniä. Tuloksena oleva liete kuumennettiin sekoittaen 110 °C:een, jossa lämpötila pidettiin 30 minuutin ajan. Tämän ajan lopussa seos suodatettiin sen ollessa vielä kuuma. Jäännös pestiin 6 kertaa 150 ml:n annoksilla isopentaania 25 °C:ssa, ja sen jälkeen kuivattiin 40 °C:ssa typpi-ilmakehässä. Tuote painoi 5,9 g.

#### Polymerointi

Vertailutarkoituksia varten propyleeniä polymeroitiin kuten esimerkeissä 4...6 käyttäen kuten edellä US-patenttijulkaisun 4 414 132 mukaisesti valmistettua kiinteää katalyyttikomponenttia yhdessä trietyylialumiinin kokatalyyttinä ja p-etoksietyylibentsoaatin selektiivisyydensäätöaineena kanssa. Näiden polymerointien yksityiskohdat esitetään alla olevassa taulukossa II yhdessä esimerkkien 4...6 yksityiskohtien kanssa.

## Taulukko II

Esimerkki	4	5	6	eslm. E	eslm. F	eslm. G	eslm. H	eslm. I	eslm. J	eslm. K
Reaktio-olosuhteet										
Käytetty katalyyttikomponentti, g	0,0157	0,0157	0,0157	0,0198	0,0198	0,0198	0,0175	0,0175	0,145	0,116
Al/Ti -suhde	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Al/salektiiliväyden-										
säätöaine -suhde	2,0	2,0	2,0	4,0	8,0	3,4	3,4	2,6	2,0	2,0
Lämpötila, °C	100	115	140	55	67	80	67	100	100	100
Polymeerintilalle, h	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0	2,0
Kokonaispaine, kPa	1900	1900	1900	1600	1900	1900	1900	1900	1900	1900
Vety/propyleeni -moolisuhde	0,005	0,005	0,005	0,004	0,005	0,005	0	0,005	0,001	0,001
Polymeerilomainsuudet										
Isotaktisuusindeksi, %	98,0	97,9	98,5	95,8	98,1	94,8	95,2	85,3	87,6	94,6
Käytetty katalyyttikomponentti, g	1,51	1,61	1,23	2,94	1,50	3,57	3,32	9,55	8,10	3,70
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> , menetelmä A	-	4,46	-	5,95	5,81	5,20	5,22	5,41	6,52	5,59
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> , menetelmä B	3,87	-	3,56	-	-	-	-	-	-	-
M <sub>w</sub> x 10 <sup>-3</sup>	178	208	128	277	332	253	508	257	331	413
Tuottavuus										
kg polymeeri/g Ti	310	365	153	261	448	416	215	53	14	3,5

\* Laskettu isotaktisuusindeksiliteeksi

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä polymeerien tuottamiseksi, joiden molekyylipainojakautuma on 3,0...4,5 ja isotaktisuusindeksi on 97...99%, tunnetaan siitä, että se käsittää alfa-olefiinin, jossa on 3...8 hiiliatomia, saattamisen kosketukseen leijupetireaktorisissa paineessa, joka ei ole suurempi kuin 7000 kPa ja lämpötilassa vähintään 100 °C, katalyyttisesti vaikuttavan määrän katalyyttisysteemiä kanssa, joka käsittää

(a) kiinteän katalyyttikomponentin, joka sisältää magnesiumia, titaania, halogenidia ja polykarboksyylihappoesteriä, joka sisältää kaksi samantasoista esteriryhmää liittyneenä viereisiin hiiliatomeihin, joka katalyyttikomponentti saadaan halogenoimalla kaavan  $MgR'R''$  mukainen magnesiumyhdiste, jossa  $R'$  on alkoksidi- tai aryylioksidiryhmä ja  $R''$  on alkoksidi- tai aryylioksidiryhmä tai halogeeni, halogenoidun neliarvoisen titaaniyhdisteen ylimäärän kanssa, joka sisältää vähintään kaksi halogeeniatomia, halogenoidun hiilivedyn ja polykarboksyylihappoesterin läsnäollessa, joka sisältää kaksi samantasoista esteriryhmää liittyneenä viereisiin hiiliatomeihin; käsittelemällä halogenoitua tuotetta lisämäärällä halogenoitua neliarvoista titaaniyhdistettä; pesemällä käsitelty tuote inertillä hiilivedyllä reagoimattomien titaaniyhdisteiden poistamiseksi; ja ottamalla talteen kiinteä tuote,

(b) orgaanisen alumiinikokatalyytin, ja

(c) pii-happi-hiili -sidoksen sisältävän elektronidonorin

mainitun katalyytin sisältäessä orgaanisen alumiinikokatalyytin alumiinin atomisuhteen elektronidonorin piihin 0,5:1...100:1, ja orgaanisen alumiinikokatalyytin alumiinin atomisuhteen kiinteän katalyyttikomponentin titaaniin 5:1...300:1.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että magnesiumyhdiste on magnesiumdialkoksidi, jossa

kukin alkoksidiiryhmä sisältää 1...8 hiiliatomia.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että magnesiumyhdiste on magnesiumdietoksidi ja halogenoitu neliarvoinen titaaniyhdiste on titaanitetrakloridi.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1...3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että halogenoitu hiilivety on aromaattinen halogenoitu hiilivety, joka sisältää 6...12 hiiliatomia ja 1...2 halogeeniatomia.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että halogenoitu hiilivety on klooribentseeni.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1...5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että halogenoitu tuote käsitellään kahdesti lisämäärällä halogenoitua neliarvoista titaaniyhdistettä ja toinen käsittely suoritetaan polykarboksyylihappohalogenidin läsnäollessa, joka sisältää kaksi samantasoista happohalogenidiryhmää liittyneenä viereisiin hiiliatomeihin.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polykarboksyylihappohalogenidi on ftaloyylidikloridi.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1...7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polykarboksyylihappoesteri on valittu ryhmästä, joka käsittää

(a) polykarboksyylihappoesterit, jotka sisältävät kaksi esteriryhmää, jotka ovat liittyneet monosyklisen tai polysyklisen aromaattisen renkaan orto-hiiliatomeihin, kummankin mainitusta esteriryhmistä ollessa edelleen kytkeytynyt haarautuneeseen tai haarautumattomaan ketjuhiilivetyradikaaliin,

(b) polykarboksyylihappoesterit, jotka sisältävät kaksi esteriryhmää, jotka ovat liittyneet ei-aromaattisen monosyklisen tai polysyklisen renkaan vierushiiliatomeihin ja jotka sijait-

sevat syn-konfiguraatiossa suhteessa toisiinsa, kummankin mainituista esteriryhmistä ollessa edelleen kytkeytynyt haarautuneeseen tai haarautumattomaan ketjuhiilivetyradikaaliin, ja

(c) polykarboksyylihapoesterit, jotka sisältävät kaksi esteriryhmää, jotka ovat liittyneet tyydyttymättömän alifaattisen yhdisteen kaksoissitoutuneisiin vierushiiliatomeihin ja jotka sijaitsevat syn-konfiguraatiossa suhteessa toisiinsa, kummankin mainituista esteriryhmistä ollessa edelleen kytkeytynyt haarautuneeseen tai haarautumattomaan ketjuhiilivetyradikaaliin.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että polykarboksyylihapoesteri on johdettu yksiarvoisesta alkoholista, joka sisältää 1...12 hiiliatomia, ja polykarboksyylihapo on valittu ryhmästä, joka koostuu

(a) monosyklisistä tai polysyklisistä aromaattisista yhdisteistä, jotka sisältävät 8...20 hiiliatomia ja kaksi karboksyyli-ryhmää, jotka ovat liittyneet rengasrakenteen orto-hiiliatomeihin,

(b) monosyklisistä tai polysyklisistä ei-aromaattisista yhdisteistä, jotka sisältävät 6...20 hiiliatomia ja kaksi karboksyyli-ryhmää, jotka ovat liittyneet rengasrakenteen vierushiiliatomeihin ja jotka sijaitsevat syn-konfiguraatiossa suhteessa toisiinsa, tai

(c) tyydyttymättömistä alifaattisista yhdisteistä, jotka sisältävät 6...20 hiiliatomia ja kaksi karboksyyli-ryhmää, jotka ovat liittyneet viereisiin kaksoissidoksellisiin hiiliatomeihin ja jotka sijaitsevat syn-konfiguraatiossa suhteessa toisiinsa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että polykarboksyylihapoesteri on di-isobutyyliftalaatti.

11. Jonkin patenttivaatimuksista 1...10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pii-happi-hiili -sidoksen sisältävän elektronidonorin kaava on



jossa:

R' \text{''''} on hiilivetyradikaali, joka sisältää 1...20 hiiliatomia,

Y on -OR' \text{''''''} tai -OCOR' \text{''''''}, jossa R' \text{''''''} on hiilivetyradikaali, joka sisältää 1...20 hiiliatomia,

X on vety tai halogeeni,

m on kokonaisluku, jonka arvo on 0...3,

n on kokonaisluku, jonka arvo on 1...4,

p on kokonaisluku, jonka arvo on 0...1, ja

m + n + p on 4.

12. Jonkin patenttivaatimuksista 1...11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alfa-olefiini on propyleeni.

13. Jonkin patenttivaatimuksista 1...12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alfa-olefiini, jossa on 3...8 hiiliatomia, kopolymeroidaan korkeintaan 20 mol-%:n etyleeniä kanssa toisessa polymerointireaktorissa ensimmäisen polymerointireaktorin tuotteen läsnäollessa.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av polymerer med en molekylviktsdistribution mellan 3,0 och 4,5 och ett isotaktiskt index mellan 97 och 99 %, k ä n n e t e c k n a t av att förfarandet innefattar bringande av en alfa-olefin med 3...8 kolatomer i kontakt med en katalytiskt effektiv mängd av ett katalysatorsystem i en reaktor med fluidiserad bädd vid ett tryck om högst 7000 kPa och en temperatur om minst 100 °C, varvid katalysatorsystemet innefattar

(a) en fast katalysatorkomponent, som innehåller magnesium, titan, halogenid och en polykarboxylsyraester med två estergrupper i samma plan bundna vid närliggande kolatomer, vilken katalysatorkomponent erhålls genom halogenering av en magnesiumförening med formeln  $MgR'R''$ , där  $R'$  är en alkoxid- eller aryloxidgrupp och  $R''$  är en alkoxid- eller aryloxidgrupp eller halogen, med ett överskott av en halogenerad tetravalent titanförening med minst två halogenatomer i närvaro av ett halogenkolväte och en polykarboxylsyraester med två estergrupper i samma plan bundna vid närliggande kolatomer; behandling av den halogenerade produkten med ytterligare halogenerad tetravalent titanförening; tvättning av den behandlade produkten med ett inert kolväte för att avlägsna oreagerad titanförening; och tillvaratagande av den fasta produkten,

(b) en organisk aluminiumsamkatalysator, och

(c) en elektrondonor innehållande en kisel-syre-kol-bindning,

vilken katalysator innehåller ett atomförhållande mellan aluminium i den organiska aluminiumsamkatalysatorn och kisel i elektrondonorn mellan 0,5:1 och 100:1, och ett atomförhållande mellan aluminium i den organiska aluminiumsamkatalysatorn och titan i den fasta katalysatorkomponenten mellan 5:1 och 300:1.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att magnesiumförening  $n$  är magnesiumdialkoxid där varj



alkoxidgrupp innehåller 1...8 kolatomer.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t av att magnesiumföreningen är magnesiumdietoxid och den halogenerade tetravalenta titanföreningen är titantetraklorid.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1...3, k ä n n e t e c k n a t av att det halogenerade kolvätet är ett aromatiskt halogenerat kolväte som innehåller 6...12 kolatomer och 1...2 halogenatomer.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t av att det halogenerade kolvätet är klorbensen.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1...5, k ä n n e t e c k n a t av att den halogenerade produkten behandlas två gånger med ytterligare halogenerad tetravalent titanförening och att den andra behandlingen utförs i närvaro av en polykarboxylsyrahalogenid, som innehåller två syrahalogenidgrupper i samma plan bundna vid närliggande kolatomer.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t av att polykarboxylsyrahalogeniden är ftaloyldiklorid.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1...7, k ä n n e t e c k n a t av att polykarboxylsyraestern är vald ur gruppen som innefattar

(a) karboxylsyraestrar med två estergrupper som är bundna vid orto-kolatomerna i en monocyklisk eller polycyklisk aromatisk ring, varvid vardera estergrupperna ytterligare är bundna vid en kolväteradikal med förgrenad eller oförgrenad ked,

(b) polykarboxylsyraestrar med två estergrupper som är bundna vid vicinala kolatomer i en ick -aromatisk monocyklisk eller polycyklisk ring och som ligger i syn-konfiguration i förhållande till varandra, varvid vardera estergrupperna ytterligare är bundna till en kolvät radikal med förgrenad eller

oförgrenad ked, och

(c) polykarboxylsyraestrar med två estergrupper som är bundna vid vicinala dubbelbundna kolatomer i en omättad alifatisk förening och som ligger i syn-konfiguration i förhållande till varandra, varvid vardera estergrupperna är ytterligare bundna vid en kolväteradikal med förgrenad eller oförgrenad ked.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t av att polykarboxylsyraestern är härledd ur en monohydrisk alkohol med 1...12 kolatomer och en polykarboxylsyra vald ur gruppen som består av

(a) monocykliska eller polysykliska aromatiska föreningar med 8...20 kolatomer och två karboxylgrupper som är bundna vid orto-kolatomer i ringstrukturen,

(b) monocykliska eller polysykliska icke-aromatiska föreningar med 6...20 kolatomer och två karboxylgrupper som är bundna vid vicinala kolatomer i ringstrukturen och som ligger i syn-konfiguration i förhållande till varandra,

(c) omättade alifatiska föreningar med 6...20 kolatomer och två karboxylgrupper som är bundna vid vicinala dubbelbundna kolatomer och som ligger i syn-konfiguration i förhållande till varandra.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t av att polykarboxylsyraestern är diisobutylftalat.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 1...10, k ä n n e t e c k n a t av att elektrondonorn innehåller en kisel-syre-kol-bindning med formeln



där:

$R''''''$  är en kolvät radikal med 1...20 kolatomer,

$Y$  är  $-OR''''''$  eller  $-OCOR''''''$ , där  $R''''''$  är en kolväte-

radikal med 1...20 kolatomer,  
X är väte eller halogen,  
m är ett helt tal med värdet 0...3,  
n är ett helt tal med värdet 1...4,  
p är ett helt tal med värdet 0...1, och  
m + n + p är 4.

12. Förfarande enligt något av patentkraven 1...12, k ä n -  
n e t e c k n a t av att alfa-olefinen är propylen.

13. Förfarande enligt något av patentkraven 1...12, k ä n -  
n e t e c k n a t av att en alfa-olefin med 3...8 kolatomer  
sampolymeriseras med upp till 20 mol-% etylen i en andra poly-  
merisationsreaktor i närvaro av produkten ur den första poly-  
merisationsreaktorn.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**